

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-054755
(43)Date of publication of application : 27.02.1996

(51)Int.CI. G03G 9/09
B01J 13/16
C09B 67/20
G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 06-187144 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD
(22)Date of filing : 09.08.1994 (72)Inventor : AGATA TAKESHI
IMAI TAKASHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner having a narrow particle size distribution, satisfactory electrostatic chargeability and developing performance and capable of forming a high quality image by blocking the flying of colorant particles from a toner to an aq. phase.

CONSTITUTION: A colorant in a core material is treated with a coupling agent having an amino group and a rosin deriv. The coupling agent is an aminosilane coupling agent, an aminotitanate coupling agent or an amino aluminum coupling agent. The coupling agent is used by 0.01–10wt.%, preferably 0.1–5wt.% of the amt. of the colorant. In the case of <0.01wt.%, the effect of the coupling agent is not exhibited and the colorant is liable to disperse in a solvent. In the case of >10wt.%, the colorant is liable to aggregate. The rosin deriv. is natural rosin such as tall rosin, abietic acid or an abietic acid-based deriv. such as Al salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2830748

[Date of registration] 25.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 25.09.2001

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-54755

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl.⁶

G 03 G 9/09
B 01 J 13/16
C 09 B 67/20

識別記号 庁内整理番号

Z

F I

技術表示箇所

9342-4D G 03 G 9/08 3 6 1
B 01 J 13/02 D

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-187144

(22)出願日 平成6年(1994)8月9日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 阿形 岳

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 今井 孝史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 トナーから水中に着色剤粒子の飛びだしを抑制し、良好な帶電性、現像性を有し、特に、粒度分布の狭い高品質の画像を形成できる静電荷像現像用トナー、及び、その製造方法を提供しようとするものである。

【構成】 着色剤及び結着樹脂を含有する芯物質と、外殻からなる静電荷像現像用トナーにおいて、芯物質中の着色剤をアミノ基含有カップリング剤及びロジン誘導体で処理してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー、及び、その製造方法である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤及び結着樹脂を含有する芯物質と、外殻からなる静電荷像現像用トナーにおいて、芯物質中の着色剤をアミノ基含有カップリング剤及びロジン誘導体で処理してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 アミノ基含有カップリング剤として、アミノシランカップリング剤、アミノチタネートカップリング剤及びアミノアルミニウムカップリング剤から選ばれた1種以上のカップリング剤を用いることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 アミノ基含有カップリング剤が着色剤に対して、0.01～10重量%用いたことを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 ロジン誘導体として、天然ロジン、アビエチン酸系誘導体若しくはその金属塩、ビマール酸系誘導体若しくはその金属塩、及びそれらの樹脂変性物から選ばれたものを用いることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 ロジン誘導体が着色剤に対して、0.01～50重量%用いたことを特徴とする請求項4記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 外殻がポリウレア樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシウレア樹脂及びエポキシウレタン樹脂から選ばれる1種以上の樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 油性媒体中に、着色剤、アミノ基含有カップリング剤、ロジン誘導体、結着樹脂、及び、第1の殻形成単量体を混合し、該混合液を水性媒体中に分散して油性液滴を形成し、水性媒体中の第2の殻形成単量体と液滴界面で重合させ、外殻を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等において、静電潜像を現像するために使用される静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 湿式法で調製されるトナー粒子は、通常、油性相に顔料及び結着樹脂を分散若しくは溶解した後、水性相に添加、混合して微粒子を製造する。しかし、この方法において、顔料が油性相への分散が悪かったり、顔料と有機溶媒との親和性が劣っていると、顔料分散性の悪い着色カプセルトナー粒子が形成され、時には、トナー微粒子から水層へ顔料が飛びだす等の問題が生じていた。

【0003】 これらの問題を解決するために、顔料粒子の表面を処理して分散性を改善する方法が提案された。例えば、特開昭53-17737号公報及び特開昭58-7648号公報では、顔料を有機溶媒中でシランカッ

2

プリング剤又はチタネートカップリング剤で処理し、加熱乾燥してカップリング剤を顔料表面に化学的に結合させることが提案された。

【0004】 しかし、従来の顔料の表面処理法は有機溶媒中で処理した顔料を一旦溶媒から取り出して単離する必要があるため、顔料粒子の2次凝集が強くなつて分散不良を発生することがあり、顔料粒子がカプセルトナーの外に飛びだす不都合があった。また、このようなカプセルトナー粒子は、粒度分布が悪化しており、帶電性、現像性、保存性等の特性を悪化する原因となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、湿式法でトナーを製造したトナーにおいて、上記の問題点を解消し、トナーから水相への着色剤粒子の飛びだしを抑制することにより、良好な帶電性、現像性を有し、特に、粒度分布の狭い高品質の画像を形成できる静電荷像現像用トナー、及び、その製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、以下の構成を採用することにより、上記の課題を解決したものである。

(1) 着色剤及び結着樹脂を含有する芯物質と、外殻からなる静電荷像現像用トナーにおいて、芯物質中の着色剤をアミノ基含有カップリング剤及びロジン誘導体で処理してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0007】 (2) アミノ基含有カップリング剤として、アミノシランカップリング剤、アミノチタネートカップリング剤及びアミノアルミニウムカップリング剤から選ばれた1種以上のカップリング剤を用いることを特徴とする上記(1)記載の静電荷像現像用トナー。

(3) アミノ基含有カップリング剤が着色剤に対して、0.01～10重量%用いたことを特徴とする上記(2)記載の静電荷像現像用トナー。

【0008】 (4) ロジン誘導体として、天然ロジン、アビエチン酸系誘導体若しくはその金属塩、ビマール酸系誘導体若しくはその金属塩、及びそれらの樹脂変性物から選ばれたものを用いることを特徴とする上記(1)記載の静電荷像現像用トナー。

(5) ロジン誘導体が着色剤に対して、0.01～50重量%用いたことを特徴とする上記(4)記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 外殻がポリウレア樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシウレア樹脂及びエポキシウレタン樹脂から選択される1種以上の樹脂であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか1つに記載の静電荷像現像用トナー。

【0009】 (7) 油性媒体中に、着色剤、アミノ基含有カップリング剤、ロジン誘導体、結着樹脂、及び、第1の殻形成単量体を混合し、該混合液を水性媒体中に分散して油性液滴を形成し、水性媒体中の第2の殻形成単量

50

3

体と液滴界面で重合させ、外殻を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

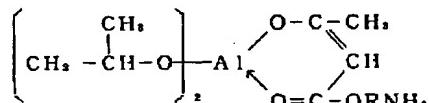
【0010】

【作用】本発明者等は、トナーの芯物質を構成する油性媒体中に着色剤を均一に分散することを鋭意検討した結果、着色剤をアミノ基含有カップリング剤及びロジン誘導体で処理することにより、着色剤の分散性を向上させることができ、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。特に、界面重合法の油性媒体中にアミノ基含有カップリング剤及びロジン誘導体を着色剤とともに添加し、分散状態の良好な着色剤として界面重合の殻形成に適用することにより、着色剤の水中への移行を防止し、粒度分布の狭いカプセルトナーを製造することが可能となり、その結果、良好な現像性と帯電性を付与することができるようになった。

【0011】本発明で使用するアミノ基含有カップリング剤は、アミノシランカップリング剤、アミノチタネートカップリング剤及びアミノアルミニウムカップリング剤であり、具体的には、アミノシラン系カップリング剤として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(ジエチレントリアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アミノ-ビス-(トリメチルシラン)等を挙げることができる。また、アミノチタネート系カップリング剤として、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、イソプロピルトリ(p-アミノフェニル)チタネート、ジアミノステアロイルエチレンチタネート等を挙げることができる。さらに、アミノアルミニウム系カップリング剤の代表例としては、次の構造式を有するものを挙げることができる。

【0012】

【化1】



(式中、Rは炭素数1~4のアルキレン基を表す。)

【0013】これらのアミノ基含有カップリング剤の使用量は、着色剤に対して0.01~1.0重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲が望ましい。アミノ基カップリング剤の使用量が0.01重量%を下回ると、カップリング剤の効果が発揮されず、着色剤が溶媒中に分散しやすい。また、1.0重量%を越えると、着色剤の凝集が発生しやすい。

【0014】本発明で使用するロジン誘導体としては、ガムロジン、ウッドロジン、トルロジン等の天然ロジン、アピエチン酸、ネオアピエチン酸、バリストリン酸、レオビマル酸、テトラヒドロアピエチン酸、ジヒド

ロアピエチン酸、ジヒドロバリストリン酸、及び、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩等のアピエチン酸系誘導体及びビマル酸系誘導体を挙げることができる。さらに、これらの樹脂の変性物としては、ロジン・マレイン酸樹脂、ロジン・フェノール樹脂等を挙げができる。

【0015】これらのロジン誘導体の使用量は、着色剤に対して0.01~5.0重量%、好ましくは0.1~3.0重量%の範囲が望ましい。ロジン誘導体の使用量が、0.01重量%を下回ると、ロジン誘導体の効果が発揮されず、着色剤が溶媒中に分散しやすい。また、5.0重量%を越えると、定着強度が低下しやすい。

【0016】上記芯物質に用いる結着樹脂としては、公知の定着用樹脂を用いることができるが、有機溶媒に可溶性を有するものが好適である。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリウレア、メラミン樹脂等のアミノ樹脂、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルビロドン、ポリ(メタ)アクリル酸エステルとその共重合体、スチレン系重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体、クマロン・インデン共重合体、ゴム類等を挙げることができる。これらの樹脂の中でも、定着性及び発色性の点で特にポリエステル樹脂が好ましい。これらの樹脂は重量平均分子量が1000~30万の範囲のもののが好ましく用いられる。

【0017】着色剤としては、染料又は顔料を使用できる。具体的には、カーボンブラック、ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料、ファストイエロー、ジスゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン、バラブラウン等のアゾ顔料、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、フラバントロンイエロー、ジブロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサンバイオレット等の縮合多環系顔料を使用することができる。なお、分散染料、油溶性染料などを用いることもできる。

【0018】また、磁性-成分トナーでは、磁性粉を着色剤として使用してもよい。磁性粉としては、マグネタイト、フェライト、鉄、コバルト、ニッケル等の金属単体若しくはその合金を用いることができる。これらの着色剤の使用量は、定着成分に対して0.1~1.0重量%、好ましくは0.5~5重量%の範囲が望ましい。

【0019】一方、カプセルトナーの外殻は、油性媒体の第1の反応成分と水性媒体中の第2の反応成分を界面重合により形成したものであり、ポリウレア、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等から選ばれる少なくとも1種の樹脂で構成することが好ましい。外殻を界面重合で形成するためには、第1の反応成分として、多価イソシアネート化合物、多価酸クロリド化合物を使用し、第2の反応成分としては、ヒドロキシ化合物及び金

属塩、ポリアミンを使用すればよい。

【0020】第1の反応成分である多価イソシアネート化合物としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシリルトリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のトリメチロールプロパン付加物等を挙げることができる。

【0021】第1の反応成分である多価酸クロリド化合物としては、例えば、アジピン酸ジクロリド、フタル酸ジクロリド、トリメリット酸クロリド等を挙げができるが、公知の多価酸クロリド化合物であれば、いかなるものでも使用できる。第1の反応成分の使用量は、定着成分に対して0.01~1.0重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

【0022】第2の反応成分であるヒドロキシ化合物及び金属塩としては、例えば、エチレングリコール、1,3-ブロバンジオール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、及び、これらのナトリウム、カルシウム、リチウム等の塩を挙げができる。

【0023】また、第2の反応成分であるポリアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ピペラシン等を挙げができる。また、水を使用することもできる。第2の反応成分は、上記の例示物質以外にも、公知の化合物であればいかなるものも使用でき、また、これらを単一でも混合して使用してもよい。これらの第2の反応成分の使用量は、第1の反応成分に対して等モルから3倍モルまでの範囲で使用することができる。

【0024】そして、油性媒体としては、定着用結着樹脂、アミノ基含有カップリング剤及びロジン誘導体を溶解するものであれば、その種類を問わず使用することができ、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロリド等を好ましく使用することができる。

【0025】次に、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。まず、第1の工程として、着色剤、アミノ基含有カップリング剤及びロジン誘導体を油性媒体に添加する。なお、その際に油性媒体中に少量の結着樹脂を添加することが望ましい。第2の工程では、上記の油性混合液を、外殻形成用の第2の反応成分を含有する水性媒体中に添加し、攪拌等の機械的手段により乳化分散させ、水性媒体中に油性混合液を乳化分散した水中油型エマルジョンを形成する。

【0026】上記の乳化に際して、予め保護コロイドを水性媒体に含有させてよい。保護コロイドとしては、水溶性高分子が使用でき、アニオン性高分子、カチオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

【0027】また、水性媒体中には、界面活性剤を含有させてよい。界面活性剤としては、アニオン性又はノ

ニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を生じないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキル硫酸ナトリウム（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム）、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（例えば、ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリオキシアルキレングリコールモノエーテル（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げができる。

【0028】上記のように油性混合液を水性媒体中に分散させて得た水中油型エマルジョンは、昇温せることにより油性混合液の液滴表面で容易に界面重合反応を生起して外殻を形成する。

【0029】本発明のトナーは、所望により帯電制御剤、定着助剤等を添加してもよい。また、シリカ、チタニア、アルミナ等の流動化剤、ポリスチレン微粒子、ポリフィッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤又は転写助剤を外部添加してもよい。さらに、本発明のトナーは、1成分系現像剤としても2成分系現像剤としても使用することができる。

【0030】

【実施例】

（実施例1）線状ポリエステル樹脂（Tg: 46°C、Tm: 80°C、酸価: 27、水酸価: 34.2）2部、ピグメントレッド57:1（ブリリアントカーミン6B）2部、及び、酢酸エチル20部をサンドミルで分散処理して顔料分散液を得た。得られた顔料分散液にガムロジン0.4部、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノブロピルトリメトキシシラン0.5部を添加して1時間室温で攪拌し、次いで、上記と同じポリエステル樹脂30部を添加して溶解した後、キシリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルの付加物（武田薬品工業社製、タケネートD-110N）3部、及び、メチルシリルトリイソシアネート（松本交商社製、オルガチックス310）0.9部を添加して溶解し、油性混合物を調整した。次いで、カルボキシメチルセルロース（第一薬品工業社製、セロゲンSBH）2重量%水溶液120部に上記混合液を添加して2分間混合処理して平均粒径5.0 μmの水中油型エマルジョンを作成した。

【0031】得られたエマルジョンに水300部を添加し、50°Cの恒温槽で3時間攪拌しながら界面重合反応と同時に、酢酸エチルの脱溶媒を行った。そして、遠心分離機で水性相を除去してトナー粒子を分離し、3回洗浄水を加えて分散洗浄を行い、その後、凍結乾燥してコールターカウンターの体積平均粒径5.1 μm、1.6%体積粒径を8.4%体積粒径で割った値の平方根〔以下、GSD（幾何学標準偏差）という〕が1.25という狭い粒度分布を有するトナー粒子を得ることができた。このトナー粒子100部に対して疎水性酸化チタン（日本エアロジル社製、T805）1部を添加して現像剤を調

7

整した。この現像剤を複写機（富士ゼロックス社製、Aカラ）にセットして、夏及び冬環境で複写テストをおこなった。その結果、画像濃度の変化は認められず、トナークラウド、及び、クリーニング不良の発生も認められず、極めて良好な画像を得ることができた。

【0032】（実施例2）実施例1において、ピグメントレッド57.1の代わりにピグメントブルー15.3（フタロシアンブルーG）20部を使用した以外、実施例1と同様にして、コールターカウンターの体積平均粒径4.6μm、GSDが1.24のトナー粒子を得て、疎水性酸化チタンを外添して現像剤を調整した。この現像剤を実施例1と同様にして複写テストを行ったところ、環境差にもかかわらず、実施例1と同様に良好な画像を得ることができた。

【0033】（実施例3）実施例1において、アミノシラン系カップリング剤の代わりに、アミノチタネート系カップリング剤であるイソプロビルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート0.5部を使用した以外、実施例1と同様にして、コールターカウンターの体積平均粒径5.1μm、GSDが1.26のトナー粒子を得て、疎水性酸化チタンを外添して現像剤を調整した。この現像剤を実施例1と同様にして複写テストを行ったところ、環境差にもかかわらず、実施例1と同様に良好な画像を得ることができた。

【0034】（実施例4）実施例1において、アミノシラン系カップリング剤の代わりに、アミノアルミニウム系カップリング剤であるアセトアミノプロポキシアルミニウムジイソプロピレート0.5部を使用した以外、実施例1と同様にして、コールターカウンターの体積平均粒径4.5μm、GSDが1.28のトナー粒子を得て、疎水性酸化チタンを外添して現像剤を調整した。この現像剤を実施例1と同様にして複写テストを行ったところ、環境差にもかかわらず、実施例1と同様に良好な画像を得ることができた。

【0035】（実施例5）実施例1において、ガムロジンの代わりに、ロジン誘導体であるロジン・マレイン酸樹脂（日立化成ポリマー社製、テスボール1105）0.4部を使用した以外、実施例1と同様にして、コールターカウンターの体積平均粒径4.6μm、GSDが1.25のトナー粒子を得て、疎水性酸化チタンを外添して現像剤を調整した。この現像剤を実施例1と同様にして複写テストを行ったところ、環境差にもかかわらず、実施例1と同様に良好な画像を得ることができた。

10 8

して複写テストを行ったところ、環境差にもかかわらず、実施例1と同様に良好な画像を得ることができた。

【0036】（実施例6）実施例1において、ガムロジンの代わりに、アビエチン酸0.4部を使用した以外、実施例1と同様にして、コールターカウンターの体積平均粒径5.0μm、GSDが1.24のトナー粒子を得て、疎水性酸化チタンを外添して現像剤を調整した。この現像剤を実施例1と同様にして複写テストを行ったところ、環境差にもかかわらず、実施例1と同様に良好な画像を得ることができた。

【0037】（実施例7）実施例1において、ガムロジンの代わりに、ビマル酸マグネシウム塩0.4部を使用した以外、実施例1と同様にして、コールターカウンターの体積平均粒径4.6μm、GSDが1.25のトナー粒子を得て、疎水性酸化チタンを外添して現像剤を調整した。この現像剤を実施例1と同様にして複写テストを行ったところ、環境差があるにもかかわらず、実施例1と同様に良好な画像を得ることができた。

【0038】（比較例1）実施例1において、アミノシラン系カップリング剤及びロジン誘導体の配合を省略した以外、実施例1と同様にして現像剤を調整しようとしたが、トナー粒子が全く形成されず、粒子を取り出すことができなかった。

【0039】（比較例2）実施例2において、アミノシラン系カップリング剤及びロジン誘導体の配合を省略した以外、実施例2と同様にしてトナー粒子を製造した。得られた粒子はコールターカウンターの体積平均粒径は5.0μmであったが、GSDは1.60と広い粒度分布を示し、画像カブリが見られた。

【0040】（比較例3）実施例2において、ロジン誘導体を添加しない以外は、実施例2と同様にしてトナー粒子を製造した。得られた粒子はGSDが1.40と広い粒度分布を示し、画像の鮮明さが低下した。

30 40 【0041】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用し、アミノ基含有トナーとロジン誘導体で処理した着色剤を使用することにより、トナーの製造時に着色剤が水中に飛びだすこともなく、粒度分布が狭く、均一な帶電性及び良好な現像性を有する静電荷像現像用トナーを製造することが可能になり、良好な画質を備えた画像を得ることができるようになった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶G 03 G 9/08
9/087

識別記号

3 1 1

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/08 3 8 1
3 8 4